

SINTESIS METANOL DENGAN REAKSI FISCHER-TROPSCH MENGGUNAKAN KATALIS Cu/SiO₂

Synthesis of Methanol by Fischer-Tropsch Reaction Using Cu/SiO₂ Catalyst

Poltak TD Ambarita¹⁾, Djulia Onggo²⁾, I Nyoman Marsih²⁾

¹⁾Balai Besar Keramik, Badan Penelitian dan Pengembangan Industri
Jalan Ahmad Yani 392 Bandung, Indonesia

²⁾Departemen Kimia, FMIPA Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganeca 10 Bandung, Indonesia

Naskah masuk: 8 Oktober 2018, 1: 25 Januari 2019, Revisi 2 : 6 Februari 2019, Diterima: 12 Maret 2019

ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis metanol dengan menggunakan katalis Cu/SiO₂ dengan kadar 8 %-b/b. Katalis tersebut dipreparasi dengan metode *incipient wetness* dari prekursor garam Cu(NO₃)₂.3H₂O, dengan material pendukung silika gel yang ukuran partikelnya 60-100 mesh. Katalis direduksi menggunakan hidrogen pada tekanan satu atmosfer pada suhu 400°C selama enam jam dalam mikroreaktor, dan selanjutnya dilakukan percobaan reaksi Fischer-Tropsch dengan mengganti aliran hidrogen dengan aliran campuran gas CO dan gas H₂ dengan perbandingan 1:2. Reaksi Fischer-Tropsch dilakukan pada suhu 200°C dan 250°C. Campuran gas hasil reaksi dijebak dalam penampung sampel dan dianalisis dengan metode kromatografi gas secara kualitatif dan kuantitatif. Pada percobaan ini, laju pembentukan metanol diperoleh sebesar 3,333 μmol g⁻¹h⁻¹; 4,996 μmolg⁻¹h⁻¹; dan 3,368 μmolg⁻¹h⁻¹ masing-masing untuk suhu 200°C, 250°C, dan 300°C.

Kata Kunci: Sintesis metanol, reaksi Fischer-Tropsch, katalis Cu/SiO₂

ABSTRACT

In this research, methanol formation was carried out by using Cu/SiO₂ (8 %-w/w) catalyst. The catalyst was prepared by *incipient wetness* method with Cu(NO₃)₂.3H₂O salt as catalyst precursor and silica gel (60-100 mesh) as support material. The fresh catalyst was reduced under hydrogen atmosfer at 400°C for six hours in a microreactor, and subsequently Fischer-Tropsch reaction was runned by displacement of the hydrogen flow with mixture of CO and H₂ flow with ratio 1:2. The Fischer-Tropsch reactions were done at 200°C and 250°C. The products was trapped in a tube to be analyzed by gas chromatography method, both qualitative and quantitative analyses. Methanol fromation rates of 3.333 μmolg⁻¹h⁻¹; 4.996

$\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$; and $3.368 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ were found at reaction temperature of 200°C , 250°C , and 300°C , respectively.

Keywords: methanol formation, Fischer-Tropsch reaction, Cu/SiO₂ catalyst

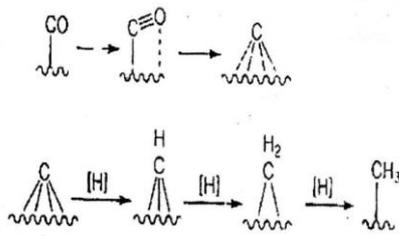
I. PENDAHULUAN

Reaksi Fischer-Tropsch merupakan konversi campuran gas karbon monoksida (CO) dan gas hidrogen (H₂) dengan melewati campuran gas tersebut melalui katalis logam transisi yang berlangsung pada suhu $473 \text{ }^\circ\text{K}$ atau lebih dan tekanan satu atmosfer atau lebih [1]. Reaksi ini umumnya menggunakan katalis heterogen yang berasal dari logam transisi seperti besi (Fe), kobalt (Co), rhodium (Rh), dan rutenium (Ru) [2] yang didukung oleh material penyangga katalis seperti silika (SiO₂), alumina (Al₂O₃), dan lain-lain [3].

Produk yang dihasilkan dalam reaksi ini terdiri atas alkena dan alkana sebagai produk utama, dan beberapa produk oksigenat yang dihasilkan dalam jumlah sedikit seperti alkohol, aldehid, keton. Produk hidrokarbon yang dominan adalah senyawa 1-alkena yang kemungkinan besar dapat mengalami isomerisasi dan hidrogenasi membentuk senyawa alkena lainnya dan alkana rantai lurus [1].

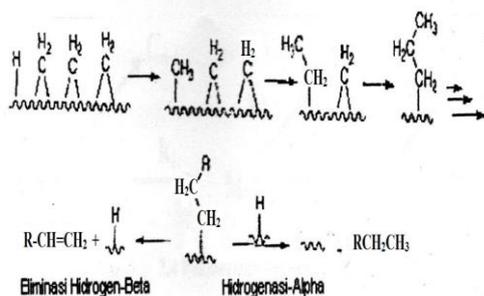
Mekanisme pembentukan senyawa hidrokarbon dan produk oksigenat dalam reaksi Fischer-Tropsch telah diteliti sebelumnya. Penelitian yang dilakukan oleh Hinderman dkk. Dan Adesina menyatakan mekanisme pembentukan hidrokarbon rantai lurus yang didukung oleh hasil percobaan [2].

Mekanisme reaksi Fischer-Tropsch diawali oleh adsorpsi hidrogen dan CO pada permukaan katalis. Molekul CO mengalami lisis dan melepaskan molekul air dan membentuk karbida pada permukaan katalis, sedangkan hidrogen mengalami disosiasi membentuk hibrida logam. Kemudian spesi karbida dan hidrida bereaksi membentuk fragmen – fragmen hidrokarbon seperti *methyne* (CH), metilen (CH₂), dan metil (CH₃) seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 1 [4].



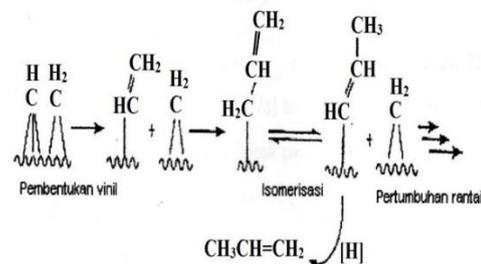
Gambar 1. Mekanisme reaksi Fischer-Tropsch

Tahap selanjutnya merupakan polimerisasi rantai karbon sampai akhirnya terdesorpsi dari permukaan katalis setelah menjadi produk akhir. Perpanjangan rantai ini dipelajari oleh Fischer dan Tropsch, dan kemudian dilanjutkan oleh Brady dan Petit yang memperkirakan bahwa gugus metil menginisiasi polimerisasi gugus metilen, dan diterminasi dengan reaksi alfa hidrogenasi dan atau eliminasi hidrogen beta. Ketika permukaan katalis jenuh dengan hidrida, reaksi hidrogenasi lebih mudah terjadi dibandingkan dengan reaksi eliminasi atau dehidrogenasi. Kedua jalur reaksi ini ditunjukkan dalam Gambar 2 sebagai berikut [5] :



Gambar 2. Polimerisasi rantai karbon dalam reaksi Fischer-Tropsch

Penelitian selanjutnya menemukan mekanisme baru yang kemudian dikenal dengan istilah mekanisme alkenil [6]. Pada mekanisme ini, polimerisasi gugus metilen diinisiasi oleh gugus vinil yang bereaksi dengan gugus metilen tersebut. Gugus alkenil dan metilen mengalami kopleng dan dilanjutkan dengan reaksi isomerisasi gugus alkil menjadi gugus alkenil. Mekanisme ini diterminasi oleh reaksi hidrogenasi gugus alkenil membentuk produk utama berupa alkana, yang sebenarnya masih berpotensi untuk mengalami reaksi hidrogenasi lanjutan menghasilkan alkana. Berikut ini merupakan diagram mekanisme alkenil tersebut :



Gambar 3. Mekanisme alkenil pada reaksi Fischer-Tropsch

Pada umumnya terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi laju hidrogenasi katalis pada reaksi Fischer-Tropsch, yaitu logam transisi yang digunakan dan konsentrasi katalis, material pendukung katalis,

suhu reduksi katalis serta suhu dan tekanan reaksi yang digunakan dalam melangsungkan reaksi Fischer-Tropsch.

Penelitian reaksi Fischer-Tropsch sebelumnya berhasil membuktikan konsentrasi katalis yang makin besar dapat meningkatkan laju hidrogenasi. Namun terdapat kondisi tertentu dimana peningkatan konsentrasi katalis tidak dapat menambah laju reaksi. Aktivitas katalis ditentukan oleh jenis logam yang menjadi pusat aktif katalis. Setiap logam transisi memiliki aktivitas dan laju hidrogenasi yang berbeda pada pembentukan senyawa hidrokarbon [7].

Selektivitas katalis dipengaruhi oleh suhu reduksi katalis. Demikian juga halnya dengan aktivitas katalis dan laju hidrogenasi yang juga dipengaruhi oleh suhu reaksi. Pada umumnya laju reaksi akan meningkat seiring dengan meningkatnya suhu [8].

Penyangga katalis dapat meningkatkan frekuensi terjadinya kontak antara katalis dengan reaktan dengan cara memperluas permukaan katalis. Peningkatan luas permukaan katalis dapat mempercepat laju hidrogenasi. Penyangga katalis dapat

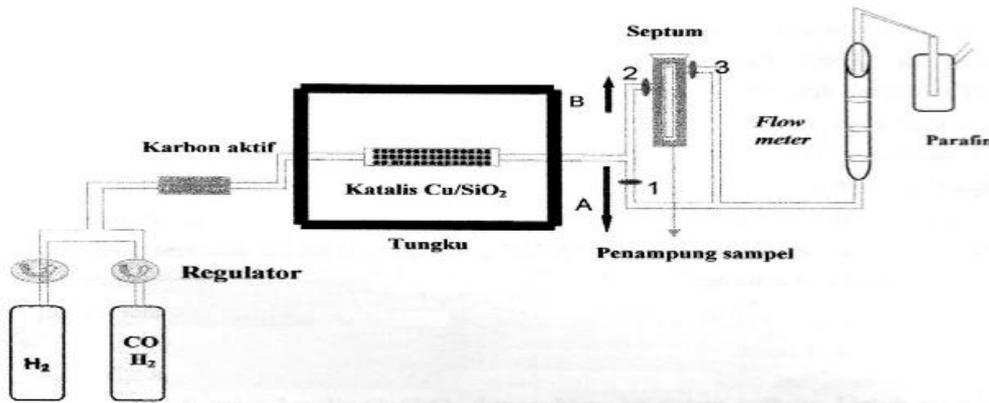
juga mempengaruhi selektivitas katalis terhadap produk yang dihasilkan. Bahan-bahan yang digunakan sebagai penyangga katalis harus bersifat inert seperti silika, alumina, karbon aktif, titania, kalsium karbonat, barium sulfat, dan stronsium karbonat [3]. Pada penelitian ini dilakukan sintesis metanol dengan menggunakan katalis Cu/SiO₂ dengan kadar 8 %-b/b.

II. METODOLOGI PENELITIAN

2.1 Peralatan

Pembuatan katalis Cu/SiO₂ menggunakan beberapa peralatan seperti : gelas ukur, gelas kimia, kaca arloji, cawan penguapan, batang pengaduk, pipet tetes, spatula, dan botol semprot.

Sintesis metanol dilangsungkan dalam sebuah rangkaian reaktor sederhana (Gambar 4) yang terdiri atas beberapa bagian, yaitu : dua tabung gas yang terdiri atas gas hidrogen dan campuran gas hidrogen serta gas karbon monoksida yang dilengkapi dengan regulator, tungku, mikroreaktor, tabung penampung sampel, yang dilengkapi dengan *rubber septum*, dan *flowmeter*.



Gambar 4. Desain Reaktor

Bagian – bagian reaktor disambungkan dengan memakai selang biasa dan selang silikon yang panjangnya sesuai dengan keperluan. Reaksi sintesis metanol dilangsungkan di lemari asam untuk menghindari keracunan gas CO yang dipakai selama reaksi berlangsung.

Analisis sampel (campuran gas hasil reaksi) menggunakan peralatan kromatografi gas (Hewlett Packard 5890 Series II) dengan kolom HP-5 (panjang 30 m; diameter 0,053 mm), detektor FID (*detectability* 10^{-12} g/s; daerah linear $10^7 : 1$). Dan mikro *syringe* (Hamilton, 10 μ L) yang digunakan untuk menginjeksikan sampel ke kolom kromatografi gas.

2.2 Bahan

Katalis Cu/SiO₂ terbuat dari garam Cu(NO₃)₂.3H₂O sebagai prekursor katalis, aqua dm sebagai pelarut, dan silika gel atau SiO₂ (Davisil, grade 645,

60-100 mesh) sebagai material pendukung/penyangga katalis. Katalis direduksi dengan menggunakan gas hidrogen.

Metanol disintesis dari campuran gas CO dan gas hidrogen dengan perbandingan mol 1:2. Untuk menyerap pengotor yang terdapat pada gas digunakan karbon aktif, sedangkan *glass wool* dipakai untuk menahan katalis di dalam reaktor dan menyekat ruangan antara tungku dengan udara. Pada ujung sistem reaktor dilengkapi dengan parafin yang berfungsi sebagai indikator ada tidaknya gas yang keluar dari reaktor. Peralatan kromatografi gas menggunakan nitrogen sebagai gas pembawa dengan bahan bakar berupa campuran hidrogen dengan udara.

Analisis kualitatif dan kuantitatif dilakukan dengan menggunakan metanol (Merck 99,8%, $\rho=0,7886$ g/cm³ pada suhu kamar (25°C))

dengan aseton (Merck) sebagai pelarut.

2.3 Prosedur Penelitian

Penelitian ini terdiri atas beberapa tahap yaitu Uji aktivitas katalis dengan reaksi Fischer-Tropsch serta analisis produk dengan peralatan kromatografi gas.

2.3.1 Uji Keaktifan Katalis Cu/SiO₂ : sintesis metanol

Sebanyak 1,0 gram katalis Cu/SiO₂ dimasukkan ke dalam reaktor. Untuk menahan katalis, kedua ujung reaktor disumbat dengan *glass wool*. Reaktor dimasukkan ke dalam tungku, kemudian suhu tungku diset pada suhu 400°C. Katalis terlebih dahulu direduksi dengan gas hidrogen dengan laju alir sekitar 1000 mL/jam pada suhu 400°C selama 6 jam. Kemudian suhu tungku diturunkan ke 250°C dengan kondisi tetap dalam aliran gas H₂.

Setelah suhu tungku stabil pada suhu 250°C, aliran gas H₂ dihentikan dan *syngas* mulai dialirkan dari tabung ke reaktor dengan laju alir 500 mL/jam. Setelah reaksi berlangsung selama 1 jam, dilakukan pengambilan sampel dengan menjebak campuran gas hasil reaksi di dalam tabung penampung sampel. Sintesis metanol berikutnya

dilakukan pada suhu 300°C dengan prosedur yang sama.

2.3.2 Analisis Produk

Peralatan kromatografi gas menggunakan detektor FID, kolom HP-5 dengan panjang kolom 30 meter.

Kondisi peralatan gas kromatografi adalah sebagai berikut : suhu kolom 35°C, *initial time* 6 menit, dengan laju kenaikan suhu 4°C/menit sampai 100°C, dilanjutkan dengan kenaikan suhu 8°C/menit hingga 220°C, lalu ditahan selama 29,5 menit. Suhu injeksi 240°C dan suhu detektor 245°C. Laju alir nitrogen sebagai gas pembawa 1 mL/menit, *septum purge* 3 mL/menit, laju alir hidrogen 65 mL/menit, dan laju alir udara 430 mL/menit.

2.3.2.1 Analisis Kualitatif

Cairan metanol murni dimasukkan ke dalam gelas kimia, kemudian uap metanol yang terdapat di atas permukaan diambil dengan memakai *syringe*, lalu diinjeksikan ke kolom kromatografi gas.

Setelah itu, sebanyak 500 µL campuran gas hasil reaksi diambil memakai *syringe* yang berbeda, lalu diinjeksikan ke kolom dengan kondisi

peralatan yang sama seperti pada uap metanol murni.

Analisis kualitatif dilakukan dengan membandingkan waktu retensi puncak kromatogram metanol murni (standar) dengan waktu retensi puncak kromatogram campuran gas hasil reaksi.

2.3.2.2 Analisis Kuantitatif

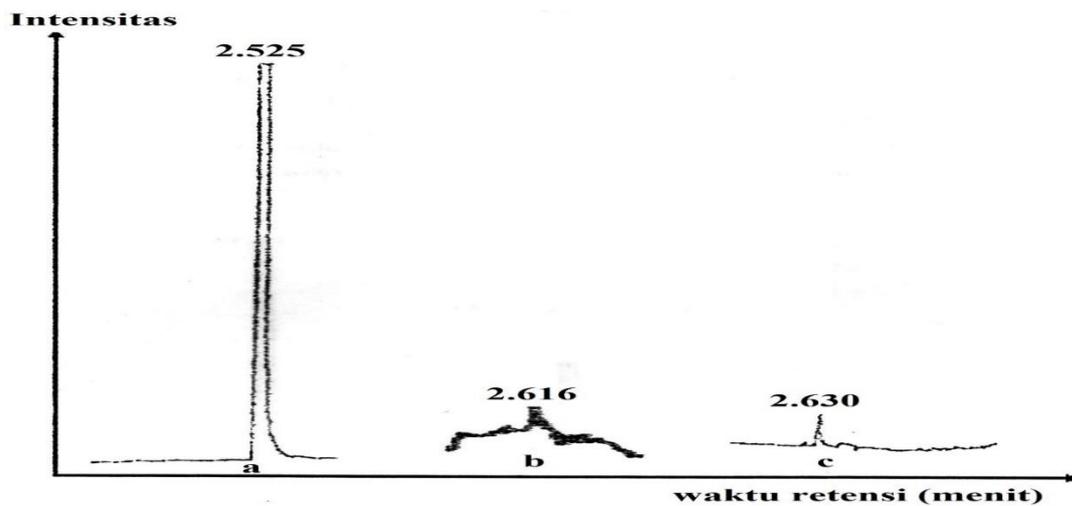
Sebanyak 0,1 μL cairan metanol murni diinjeksikan ke kolom untuk mendapatkan nilai luas puncak, lalu dibandingkan dengan luas puncak metanol pada sampel. Karena perbedaannya terlalu jauh, cairan metanol diencerkan dalam pelarut aseton. Larutan metanol standar 0,185 M, 0,369 M, dan 0,738 M dibuat dengan melarutkan 75 μL , 150 μL , dan 300 μL metanol dalam aseton hingga volume larutan 10 mL. Jumlah metanol dalam sampel ditentukan dengan membandingkan luas puncak sampel dengan luas puncak larutan metanol standar tersebut. Lalu ditentukan laju pembentukan metanol ($\mu\text{mol MeOH h}^{-1}\text{g}^{-1}$).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dihasilkan metanol dengan kadar yang sangat kecil sehingga diperlukan larutan metanol standar dengan konsentrasi

yang tidak terlalu jauh berbeda dengan kadar metanol pada campuran gas hasil reaksi.

Analisis kualitatif dilakukan dengan membandingkan waktu retensi antara puncak kromatogram metanol standar dengan puncak kromatogram sampel. Puncak kromatogram metanol standar memiliki waktu retensi sebesar 2,525 menit, sedangkan puncak kromatogram sampel pada suhu 300°C memiliki waktu retensi sebesar 2,630 menit. Puncak kromatogram sampel pada suhu reaksi 250°C memiliki waktu retensi 2,616 menit yang besarnya tidak berbeda jauh dengan waktu retensi standar yang besarnya 2,525 menit. Perbedaan yang tidak jauh ini membuktikan bahwa senyawa metanol telah berhasil disintesis. Dalam penelitian ini juga dilakukan sintesis metanol pada suhu 200 °C. Namun hasil puncak kromatogram yang didapat cukup berbeda dengan puncak kromatogram metanol standar. Perbedaan tersebut disebabkan oleh adanya beberapa kondisi pengukuran yang tidak sama, yaitu laju alir nitrogen, laju alir hidrogen, dan laju alir udara yang mengakibatkan waktu retensinya lebih cepat. Gambar 5 menunjukkan kromatogram gas hasil reaksi, yakni pada suhu 250°C dan 300°C.



Gambar 5. Kromatogram GC : a) Metanol p.a.; b) gas hasil reaksi pada suhu 250°C; c) gas hasil reaksi pada suhu 300°C

Dari hasil analisis kuantitatif, diperoleh laju pembentukan metanol sebesar $3,333 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ pada suhu 200°C. Pada suhu 250°C, laju pembentukan metanol meningkat menjadi $4,996 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$. Tetapi pada suhu 300°C, laju pembentukan metanol turun menjadi $3,368 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$.

IV. KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil disintesis senyawa metanol dengan menggunakan katalis Cu/SiO₂ dengan kadar Cu 8%-w/w.

Kesimpulan ini didasarkan pada analisis kualitatif yang dilakukan dengan membandingkan waktu retensi puncak kromatogram metanol murni dengan campuran gas yang dihasilkan

dari reaksi Fischer-Tropsch, dimana terdapat kemiripan waktu retensi dan bentuk puncak yang khas dari kromatogram senyawa alkohol.

DAFTAR PUSTAKA

1. Marsih, I N., *Reaksi Fischer-Tropsch : Petrokimia dari Batubara*, Departemen Kimia, Institut Teknologi Bandung, 2003.
2. Laan, V.D., Beenackers, *Catalysis Review : Science Engineering*, 41 (3 & 4) (1999) 255-318.
3. Smith, K., *Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis*, Ellis Horwood Limited, England, 1992.
4. Maitlis, P.M., et al., *Heterogeneous Catalysis of C-C Bond Formation :*

- Black Art Organometallics Science, Chem. Commun., 1996.
5. Turner, M.L., Marsih I N., Mann, B.E., Quayoum, R., Long, C.H., Maitlis, P.M., Journal of American Chemical Society, 124 (2002) 10456.
 6. Long, C.H., Turner, M.L., Fornasiero, P., Kaspar, J., Graziani, M., Maitlis, P.M., Journal of Catalysis, Volume 167 (1997) 172-179.
 7. Quayoum R., Berdini, V., Turner, M.L., Maitlis, P.M., Long, C.H., Journal of Catalysis, Volume 173 (1998) 355-365.
 8. Ellis, Carleton, S.B., Hydrogenation of Organic Substances : Including Fats and Fuels, Third edition, D. Van Nostrand Company, Inc., Canada, 1930
 9. Mann, B.E., Turner, M.L., Quayoum, R., Marsih, I N., Maitlis, P.M., Journal of American Chemical Society, 121 (1999) 6497-6498.
 10. Maitlis, P.M., Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, 204-205 (2003) 56-62.
 11. Samorjai, G.A., Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 1994, 494-495.
 12. Masel, R.I., Principles of Adsorbtion and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 1996, 108-116.